

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-060456

(43)Date of publication of application : 26.02.2002

---

(51)Int.Cl. C08G 18/67  
A61L 15/00  
C08F 2/46  
C08F299/06  
C09J175/16

---

(21)Application number : 2000-249242

(71)Applicant : KYOEISHA CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 21.08.2000

(72)Inventor : UCHIKOBA TAKANOBU

---

(54) URETHANE OLIGOMER AND PRESSURE-SENSITIVE ADHESIVE BASE MATERIAL  
CONTAINING THE SAME

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a urethane oligomer which is used as a curative component for pressure-sensitive adhesive which does not contain an organic solvent, is hardly skin-irritative, and is excellent in moisture permeability.

SOLUTION: This urethane oligomer is represented by formula [I]: A-I-(P-I)r-(B-I)s-t-M (wherein A is a dehydrogenated residue of a hydroxyalkyl (meth) acrylate; I is an organic-diisocyanate-derived dicarbamoyl group; P is a dehydrogenated residue of a random copolymer formed from propylene oxide and 50-95% ethylene oxide and having a number average mol.wt. of 500-5,000; B is a dehydrogenated residue of a carboxyl-group-containing polyol compound; M is a dehydrogenated residue of a monool; when (t) is 1, then (r) is 1-20 and (s) is 0-20; and when (t) is 2-15, then (r) and (s) of the repeating unit (P-I)r-(B-I)s at both the ends of repeating units are each 0 or 1 and (r) and (s) of the repeating unit at other than the ends of repeating units are each 1-15).

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号  
特開2002-60456  
(P2002-60456A)

(43)公開日 平成14年2月26日(2002.2.26)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
C 0 8 G 18/67		C 0 8 G 18/67	4 C 0 8 1
A 6 1 L 15/00		A 6 1 L 15/00	4 J 0 1 1
C 0 8 F 2/46		C 0 8 F 2/46	4 J 0 2 7
299/06		299/06	4 J 0 3 4
C 0 9 J 175/16		C 0 9 J 175/16	4 J 0 4 0
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 6 頁)			

(21)出願番号 特願2000-249242(P2000-249242)

(22)出願日 平成12年8月21日(2000.8.21)

(71)出願人 000162076

共栄社化学株式会社

大阪府大阪市中央区南本町2丁目6番12号

サンマリオン大阪ビル

(72)発明者 内木場 尊信

奈良県奈良市西九条町5丁目2番5号 共

栄社化学株式会社奈良研究所内

(74)代理人 100088306

弁理士 小宮 良雄

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ウレタンオリゴマーおよびそれを含有する粘着剤用基剤

(57)【要約】

【課題】有機溶媒を含まず皮膚低刺激性であり透湿性の優れた粘着剤等の硬化成分として用いられるウレタンオリゴマーを提供する。

【解決手段】本発明のウレタンオリゴマーは、下記式

[I]

A-I- { (P-I) , - (B-I) , } , -M ... [I]

(式 [I] 中、A-はヒドロキシアシル (メタ) アクリレート脱水素残基: -I-は有機ジイソシアナート由来のジカルバモイル基: -P-はプロピレンオキシドと含有比率50~95%エチレンオキシドとの数平均分子量500~5000のランダム共重合体の脱水素残基: -B-はカルボキシル基含有ポリオール化合物の脱水素残基: -Mはモノオールの脱水素残基: t=1のときrは1~20の数かつsは0~20の数、t=2~15のとき繰り返し単位 (P-I) , - (B-I) , が繰り返しの両端でr, s=0~1かつ該両端以外でr, s=1~15) で示されるものである。

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】 下記式 [I]

$$A-I-\{(P-I)_r-(B-I)_s\}_t-M \cdots [I]$$

(式 [I] 中、

A-はヒドロキシアシル (メタ) アクリレート脱水素残基:

-I-は有機ジイソシアナート由来のジカルバモイル基:

-P-はプロピレンオキシドと含有比率 50~95% エチレンオキシドとの数平均分子量 500~5000 のランダム共重合体の脱水素残基:

-B-はカルボキシル基含有ポリオール化合物の脱水素残基:

-M はモノオールの脱水素残基:

t=1 のとき r は 1~20 の数かつ s は 0~20 の数、  
t=2~15 のとき繰り返し単位 (P-I)<sub>r</sub>-(B-I)<sub>s</sub> がその繰り返しの両端で r, s=0~1 かつ該両端以外で r, s=1~15) で示されることを特徴とするウレタンオリゴマー。

【請求項 2】 前記-I-は、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナート、イソホロンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナート、水添キシリレンジイソシアナート、水添ジフェニルメタンジイソシアナート、トリレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、およびジフェニルメタンジイソシアナートから選ばれる少なくとも一種の有機ジイソシアナート化合物由来のジカルバモイル基であることを特徴とする前記式 [I] に示すウレタンオリゴマー。

【請求項 3】 前記-B-は、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール吉草酸、ジオキシアジピン酸、ジオキシマレイン酸、酒石酸、2, 6-ジオキシア安息香酸、1, 2-ジオキシグリセリン酸から選ばれるカルボキシル基含有ポリオールの脱水素残基であることを特徴とする前記式 [I] に示すウレタンオリゴマー。

【請求項 4】 前記-M が、アルコキシポリエチレングリコール、アルコキシポリプロピレングリコール、脂肪族アルコール、水酸基含有 (メタ) アクリレート、カルボキシル基含有モノアルコールから選ばれるモノオール化合物の脱水素残基であることを特徴とする前記式 [I] に示すウレタンオリゴマー。

【請求項 5】 請求項 1 に記載のウレタンオリゴマーを含有していることを特徴とする粘着剤用基剤。

【請求項 6】 請求項 1 に記載のウレタンオリゴマーが、活性エネルギーにより架橋していることを特徴とする硬化重合体。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、皮膚に直接触れる医療用の粘着剤や導電性樹脂を含む粘着剤の基剤の硬化

成分として用いられるウレタンオリゴマー、およびそれを含有する粘着剤用基剤に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 湿布薬などの外用薬や絆創膏は、それを皮膚に貼るため基布に粘着剤が付されている。また脳波測定や心電測定等の際には電極を皮膚に密着させておくため導電性樹脂を含有するベース剤が用いられる。

【0003】 このような医療に用いられる粘着剤や導電性樹脂用ベース剤として、アクリル系重合体が汎用されている。例えば基布にアクリル系重合体を付す際、アクリル系重合体単独では粘度が高過ぎて基布への塗工が困難であるので、有機溶剤を用いて合成されたアクリル系重合体を揮発性有機溶剤に溶解して塗工した後、有機溶剤を揮発させて、粘着性を発揮させている。しかし有機溶剤は完全に揮発し得ず、残留してしまう。

【0004】 皮膚は粘着剤等と接触した際に、この残留している有機溶剤で刺激される結果、発疹や痒みを生じることがある。さらにアクリル系重合体の製造の際に用いた有機溶剤、または基布への塗工の後に揮発させた有機溶媒を回収しなければならず、煩雑であるうえ環境汚染の面や作業の安全面においても問題である。

【0005】 有機溶媒を用いないで得られる硬化重合体として、欧州特許公開公報 EP 0 305175 A1 に、エチレンオキシドとポリプロピレングリコールとがブロック共重合したポリオールを用いたウレタン樹脂が開示されている。これは約 1000 g/m<sup>2</sup>・24 hr. の透湿性を有している。

【0006】 しかし、より一層優れた透湿性を有し、かつ溶媒を含まず皮膚低刺激性である硬化重合体を得るための新規な硬化成分が望まれていた。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は前記の課題を解決するためなされたもので、有機溶媒を含まず皮膚低刺激性であり透湿性の優れた粘着剤等の硬化成分として用いられるウレタンオリゴマー、およびそれを含有する粘着剤用基剤を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 前記の目的を達成するためになされた本発明のウレタンオリゴマーは、下記式 [I]

$$A-I-\{(P-I)_r-(B-I)_s\}_t-M \cdots [I]$$

(式 [I] 中、A-はヒドロキシアシル (メタ) アクリレート脱水素残基:

-I-は有機ジイソシアナート由来のジカルバモイル基:

-P-はプロピレンオキシドと含有比率 50~95% エチレンオキシドとの数平均分子量 500~5000 のランダム共重合体の脱水素残基:

-B-はカルボキシル基含有ポリオール化合物の脱水素残基:

-M はモノオールの脱水素残基:

$t=1$  のとき  $r$  は  $1 \sim 20$  の数かつ  $s$  は  $0 \sim 20$  の数、 $t=2 \sim 15$  のとき繰り返し単位 (P-I), - (B-I), が繰り返しの両端で  $r, s=0 \sim 1$  かつ該両端以外で  $r, s=1 \sim 15$ ) で示されるものである。

【0009】-I-は、ヘキサメチレンジイソシアナート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアナートが例示される鎖状脂肪族ジイソシアナート；イソホロンジイソシアナート、ノルボルナンジイソシアナート、水添キシリレンジイソシアナート、水添ジフェニルメタンジイソシアナートが例示される環状脂肪族ジイソシアナート；トリレンジイソシアナート、キシリレンジイソシアナート、ジフェニルメタンジイソシアナートが例示される芳香族ジイソシアナートのうちから選ばれる少なくとも一種の有機ジイソシアナート化合物由来のジカルバモイル基である。この二つのカルバモイル基はいずれも、A-を構成するヒドロキシアシル (メタ) アクリレート、-P-を構成するランダム共重合体、-B-を構成するカルボキシル基含有ポリオール化合物、-Mを構成するモノオールのいずれかの水酸基と、有機ジイソシアナート化合物の二つのイソシアナート基とが、反応して形成されたものである。

【0010】-P-を構成するエチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダム共重合体は、例えばエチレンオキシドの比率が80%、75%、60%のものが用いられる。エチレンオキシドとプロピレンオキシドとのランダム共重合体を用いるとそれらのブロック共重合体を用いた場合に比べ、ウレタンオリゴマーを架橋により硬化させたときの透湿性が著しく優れている。

【0011】-B-は、2, 2-ジメチロールプロピオン酸、2, 2-ジメチロールブタン酸、2, 2-ジメチロール吉草酸が例示される水酸基を含有する基で置換されたモノカルボン酸、ジオキシアジピン酸、ジオキシマレイン酸、酒石酸が例示される水酸基を含有する基で置換されたジカルボン酸、2, 6-ジオキシアニソ香酸が例示される水酸基で置換された安息香酸、1, 2-ジオキシグリセリン酸から選ばれるカルボキシル基含有ポリオールの脱水素残基である。ウレタンオリゴマーにこのカルボキシル基が含有されていると、ウレタンオリゴマーを架橋により硬化させたときに、(メタ) アクリロイル基同士との重合による化学的な共有結合による架橋のほか、カルボキシル基が別なウレタンオリゴマーの官能基との静電的な水素結合による架橋を形成する結果、高い膨潤率を示すハイドロゲルを形成し、さらに良好な粘着特性を発現する。

【0012】-Mは、アルコキシポリエチレングリコール、アルコキシポリプロピレングリコール、脂肪族アルコール、水酸基含有 (メタ) アクリレート、カルボキシル基含有モノアルコールから選ばれるモノオール化合物の脱水素残基である。

【0013】このウレタンオリゴマーの数平均分子量

は、 $1 \times 10^3 \sim 5 \times 10^5$  である。

【0014】ウレタンオリゴマーは、皮膚に直接触れる医療用の粘着剤や導電性樹脂を含む粘着剤の基材の硬化成分として用いることができる。

【0015】このウレタンオリゴマーの製造方法について説明する。用いられる原料は以下のとおりである。

【0016】前記式 [I] のA-を構成するためのヒドロキシアシル (メタ) アクリレートは、例えば  $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{CO}_2(\text{CH}_2)_p\text{OH}$  で示され、その  $\text{R}^1$  を水素基またはメチル基とし、 $p$  を  $2 \sim 4$  の整数とするものが用いられる。このときA-は  $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{CO}_2(\text{CH}_2)_p\text{O-}$  である。

【0017】同じく-I-を構成するための有機ジイソシアナート化合物は、例えば  $(\text{OCN})-\text{R}^2-(\text{NCO})$  で示され、 $-\text{R}^2-$  を鎖状脂肪族ジイソシアナート、環状脂肪族ジイソシアナート、芳香族ジイソシアナートの脱イソシアナート残基とするものが用いられる。このとき-I-は、 $-\text{CONH}-\text{R}^2-\text{NHCO-}$  で示されるジカルバモイル基である。

【0018】同じく-P-を構成するためのランダム共重合体は、例えば  $\text{H}-(\text{OCHR}^3\text{CHR}^4)_q\text{OH}$  で示されるものが用いられる。このランダム共重合体は、 $\text{R}^3$  と  $\text{R}^4$  との少なくとも一方を水素とし他方を水素およびメチル基とする各繰り返し単位  $(\text{OCHR}^3\text{CHR}^4)$  が、 $\text{R}^3$  と  $\text{R}^4$  とを水素とする該繰り返し単位の含有比率  $50 \sim 95\%$  でランダム共重合したもので、 $q$  を該共重合体の数平均分子量  $500 \sim 5000$  にする数のものである。このとき-P-は、 $-(\text{OCHR}^3\text{CHR}^4)_q\text{O-}$  で示される。

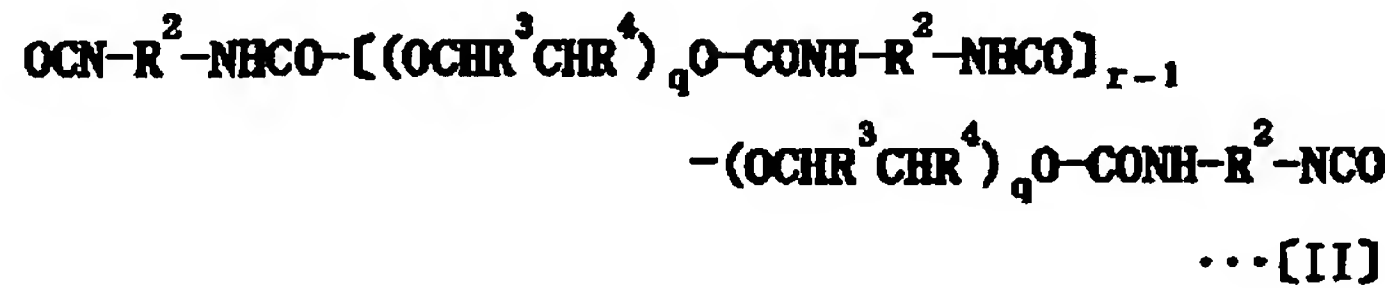
【0019】同じく-B-を構成するカルボキシル基含有ポリオールは、例えば  $\text{H}-\text{O}-\text{R}^5-(\text{CO}_2\text{H})-\text{O}-\text{H}$  で示され前記の置換脂肪族モノカルボン酸、置換脂肪族ジカルボン酸、置換安息香酸が用いられる。このとき-B-は  $-\text{O}-\text{R}^5-(\text{CO}_2\text{H})-\text{O-}$  で示される。

【0020】同じく-Mを構成するモノオール化合物は、例えば  $\text{H}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v-\text{R}^7$  で示され  $-\text{R}^7$  を  $-\text{CH}_3$  とし  $v$  を数平均分子量  $200 \sim 1000$  とする数のメトキシポリエチレングリコールが例示されるアルコキシポリエチレングリコール、 $\text{H}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_w-\text{R}^8$  で示され  $-\text{R}^8$  を  $-\text{CH}_3$  とし  $w$  を数平均分子量  $200 \sim 1000$  とする数のメトキシポリプロピレングリコールが例示されるアルコキシポリプロピレングリコール、 $\text{H}-\text{O}-(\text{CH}_2)_x\text{H}$  で示され  $x$  を  $1 \sim 30$  とする直鎖脂肪族アルコール、 $\text{H}-\text{O}-(\text{CH}_2)_y-\text{OCO}-\text{CR}^9=\text{CH}_2$  で示され  $\text{R}^9$  を水素基またはメチル基とし  $y$  を  $2 \sim 4$  の整数とする水酸基含有 (メタ) アクリレート、または  $\text{H}-\text{O}-\text{R}^{10}-(\text{CO}_2\text{H})$  で示されるカルボキシル基含有モノアルコールが用いられる。このとき-Mは、 $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v-\text{R}^7$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_w-\text{R}^8$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_x\text{H}$ 、 $-\text{O}-(\text{CH}_2)_y-\text{OCO}-\text{CR}^9=\text{CH}_2$ 、または  $-\text{O}-\text{R}^{10}-(\text{CO}_2\text{H})$  である。

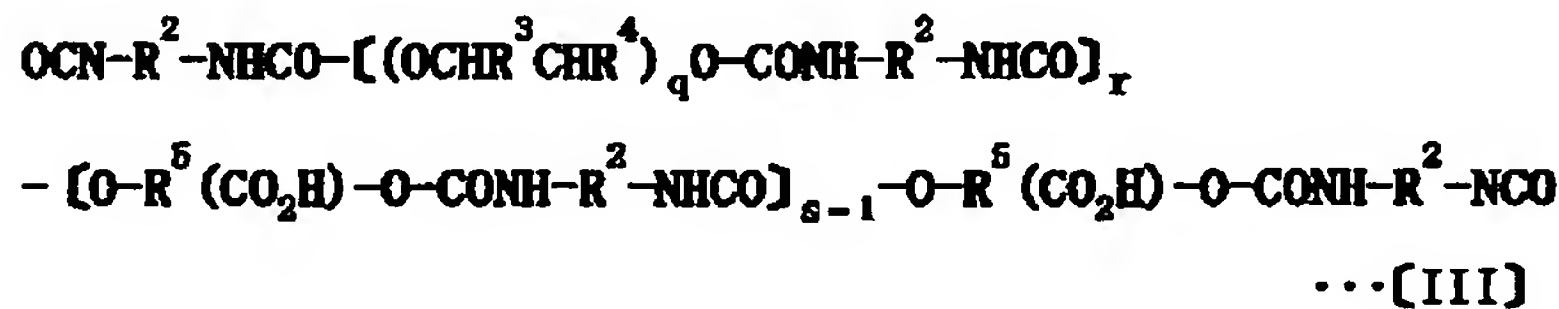
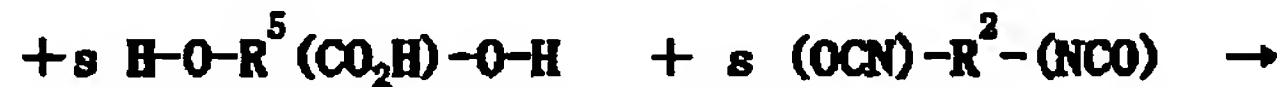
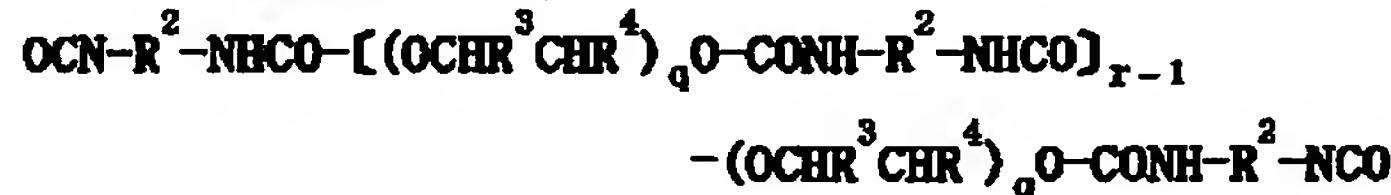
【0021】これらの原料を用いてウレタンオリゴマーを製造する。まず、このランダム共重合体  $\text{H}-(\text{OCHR}^3\text{CHR}^4)_q\text{OH}$  と、有機ジイソシアナート化合物  $(\text{OCN})-\text{R}^2-(\text{NCO})$  と、



CO)とを反応させる。その際、無触媒でもよいが、有機金属触媒または塩基性触媒存在下、常温～100℃で加熱撹拌することが好ましい。この触媒には、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸亜鉛、塩化第一錫、塩化第二錫、テトラ-n-ブチル錫、トリ-n-ブチル錫アセテート、n-ブチル錫トリクロライド、トリメチル錫ハイドロオキシド、ジメチル錫ジクロライド、ジブチル錫アセテート、ジブチル錫ジラウレート、オクテン酸錫、ト\*



【0023】次いで、この付加物に、カルボキシル基含有ポリオール $\text{H}-\text{O}-\text{R}^5(\text{CO}_2\text{H})-\text{O}-\text{H}$ と、有機ジイソシアナート化合物 $(\text{OCN})-\text{R}^2-(\text{NCO})$ とを加え、同様な条件で重付加反応させる。すると末端のイソシアナート基が、カルボキシル基含有ポリオールと付加反応しこれに有機ジイソシアナートが付加反応し、順次繰返されて、その結\*



【0025】式【III】で得られた付加物に、さらにヒドロキシアシル（メタ）アクリレート化合物 $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{CO}_2(\text{CH}_2)_p\text{O}-\text{H}$ と、モノオール化合物例えば $\text{H}-\text{O}-(\text{CH}_2)_x-\text{OCO}-\text{CR}^9=\text{CH}_2$ とを加え、p-メトキシフェノール、およびジ-tert-ブチル-ヒドロキシルエー存在

\*リメチルアミン、トリエチルアミン、トリブチルアミン、ジメチルベンジルアミンが挙げられる。より好ましくは、ジブチル錫ジラウレート存在下、80～100℃で加熱撹拌する。すると重付加し、下記の化学反応式【II】に示すように、イソシアナート基を両末端に有する付加物を形成する。

【0022】

【化1】

※果さらに主鎖が伸長した付加物を形成する。下記式【III】には一方の末端のイソシアナート基に伸長した付加物の例を示す。

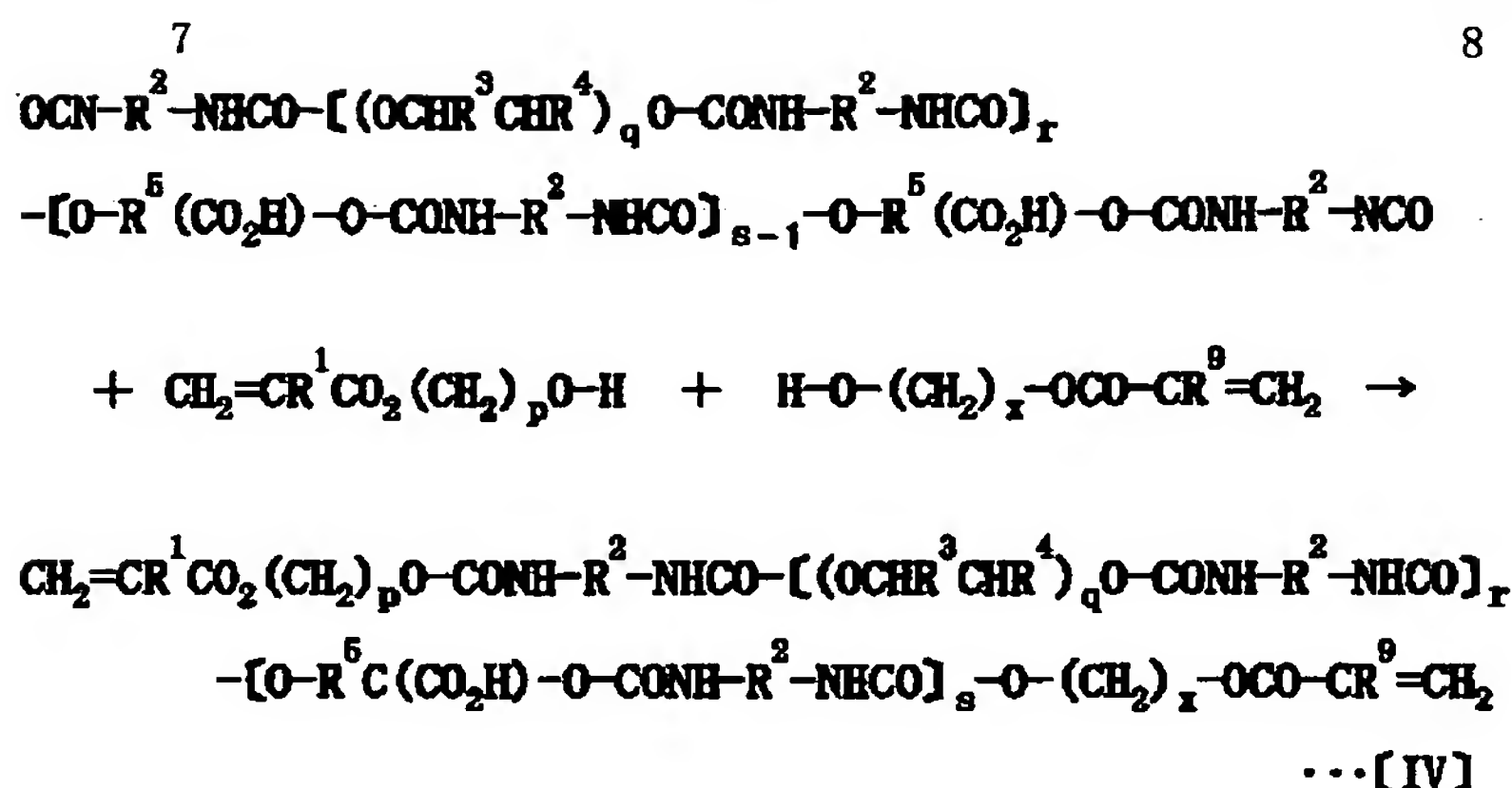
【0024】

【化2】

下、55～90℃で加熱撹拌すると、下記反応式【IV】に示すウレタンオリゴマーが得られる。

【0026】

【化3】



【0027】得られたこのウレタンオリゴマーは、前記式【I】で表されるものの一例である。このウレタンオリゴマーは粘稠な液体であり、溶剤を添加することなく基布等に塗工することができる。

【0028】なお、ランダム共重合体とカルボキシル基含有ポリオールと有機ジイソシアナート化合物とを同時に混合して重付加反応させてもよい。本発明の粘着剤用基剤は、前記のウレタンオリゴマーを含有している。

【0029】本発明の硬化重合物は、前記のウレタンオリゴマーが活性エネルギーにより架橋したものであることを特徴としている。このウレタンオリゴマーは、反応性が高いので、活性エネルギーが与えられると、迅速に架橋して硬化する。活性エネルギーを与える方法として、例えば紫外線や電子線の照射が挙げられる。

【0030】硬化重合物は、ウレタンオリゴマーに重合開始剤を加え、プラスチックフィルムや布等の基布に塗工し、これに紫外線を照射して、複数のウレタンオリゴマーの不飽和基同士が架橋することにより、製造される。

【0031】重合開始剤はヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、1-フェニル-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、ベンゾフェノン、2-メチル[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノ-1-プロパノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、4-(2-アクリロイルオキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、4-(2-メタクリロイルオキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルフォスフィンオキサイドの中から選ばれる少なくとも一種の光ラジカル重合開始剤、またはジラウリロイルパーオキサイド、ジブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイド、t-ブチルクミルパーオキサイド、 $\alpha$ ,  $\alpha$ -ビス(t-ブチルパーオキシ-m-イソプロピル)ベンゾエー

ト、2,5-ジメチル-2,5-ジ(t-ブチルパーオキシ)ヘキサンの中から選ばれる少なくとも一種の熱重合開始剤であることが好ましい。

【0032】この硬化重合物は、優れた粘着性を有している。さらに有機溶媒を含まないので皮膚低刺激性である。この重合物は高い透湿性を有しており、また水で膨潤させることによりハイドロゲルを形成するので、医療用の粘着剤や導電性樹脂を含む粘着剤として好適に用いることができる。

【0033】また、硬化重合物は、ウレタンオリゴマーをプラスチックフィルムや布等の基布に塗工し、これに電子線を照射し、ウレタンオリゴマーを架橋させることによっても製造できる。この場合、重合開始剤を必要としないので、得られた重合物は皮膚刺激性が一層低減されている。

【0034】

【実施例】本発明の実施例を詳細に説明する。以下、本発明を適用するウレタンオリゴマーを試作した例を実施例1および2に、このオリゴマーを重合させて硬化重合物を試作した例を実施例3に示す。

【0035】(実施例1) エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドを4対1の割合でランダム共重合させたポリエーテルポリオール(水酸基価56, 1, 分子量2000) 526gとジメチロールブタン酸6gと、イソホロンジイソシアナート76gと、酸化防止剤ジ-t-ブチルヒドロキシフェノール0.1gとを、攪拌機、冷却管、温度計を備えた1リットル四つ口フラスコに加え、100℃で4時間反応させた後80℃に冷却した。次いで2-ヒドロキシエチルアクリレート5gと、12-ヒドロキステアリン酸13gと、重合禁止剤p-メトキシフェノール0.1gを加え85℃で8時間反応させた。反応終了は赤外線吸収スペクトルでイソシアナート基(2280 cm<sup>-1</sup>)が消失したことより確認し、ウレタンオリゴマーを得た。得られたウレタンオリゴマーについて数平均分子量をゲルパーミネーションクロマトグラフィー(昭和電工社製:GPC-1)を用い、ポリスチレン換算した値で求めたところ、2.0×10<sup>4</sup>であった。

【0036】（実施例2）エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドを4対1の割合でランダム共重合させたポリエーテルポリオール（水酸基価56.1、分子量2000）485gとジメチロールブタン酸27gと、イソホロンジイソシアナート107gと、酸化防止剤ジ-tert-ブチルヒドロキシフェノール0.1gとを、攪拌機、冷却管、温度計を備えた1リットル四つ口フラスコに加え、100℃で4時間反応させた後80℃に冷却した。次いで2-ヒドロキシエチルアクリレート7gと、メトキシポリエチレングリコール（分子量400）24gと、重合禁止剤p-メトキシフェノール0.1gを加え85℃で8時間反応させた。反応終了は赤外線吸収スペクトルでイソシアナート基（ $2280\text{ cm}^{-1}$ ）が消失したことより確認し、ウレタンオリゴマーを得た。得られたウレタンオリゴマーについて数平均分子量をゲルパーミネーションクロマトグラフィー（昭和電工社製：GPC-1）を用い、ポリスチレン換算した値で求めたところ、 $1.7 \times 10^4$ であった。

【0037】（実施例3）実施例1で得られたウレタンオリゴマー98.5gに光ラジカル重合開始剤として4-（2-ヒドロキシエトキシ）フェニルー（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ケトン（1.5g）を加え、十分に混合した。

【0038】次いで、ウレタンオリゴマーの膜を作成する。その作成に際し、剥離処理を施したポリエチレンテレフタレート（PET）のフィルム上に、膜厚が $30\mu\text{m}$ \*

\*mになるようにウレタンオリゴマーを塗工し、その上に剥離処理を施したPETフィルムを被せた。これを6m/分で移動するコンベアに載せ、10cmの高さから1kw高圧水銀灯で360mJの紫外線を照射したところ、膜状の硬化重合物が得られた。

【0039】この硬化物の粘着力は $0.7\text{ kgf/inch}$ であった。この硬化物の透湿度は、JIS Z 0208に従って測定したところ、 $2500\text{ g/m}^2 \cdot 24\text{ hr.}$ と優れていた。

【0040】

【発明の効果】以上、詳細に説明したように本発明のウレタンオリゴマーは、粘稠な液体であるのでそのまま基布に塗工することができる。ウレタンオリゴマーを含有する粘着剤基材を基布に塗工することもできる。このような塗工の際には、有機溶媒等を添加する必要がないので、溶媒の揮発による環境汚染がなく、溶媒の回収設備も不用であり安全である。皮膚に直接触れる医療用の粘着剤や導電性樹脂含有基剤の硬化成分として用いることができる。

【0041】塗工の後、重合させたウレタンオリゴマーの硬化重合物は、優れた粘着性を有し、皮膚低刺激性である。この重合物は、高い透湿性を有しており、また水で膨潤させることによりハイドロゲルを形成するので、医療用の粘着剤や導電性樹脂含有基剤として用いることができる。硬化の反応速度は速いので、製造工程の短縮、簡略化が可能である。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C081 AA03 BA17 BB01 BB04 CA211  
CC02 DA02  
4J011 QB24 SA01 SA21 SA76 UA01  
WA06  
4J027 AG03 AG09 AG23 AG24 CB10  
CC03 CD07  
4J034 AA08 CA04 CA22 CB01 CC03  
CC09 DB04 DF01 DF14 DF16  
DF17 DG03 DG04 DG09 DG10  
DH02 DH07 FA02 HA07 HC03  
HC12 HC17 HC18 HC22 HC46  
HC52 HC54 HC61 HC64 HC71  
HC73 KB04 QB11 RA02 SD08  
4J040 EF351 GA07 JB07 LA11  
MA10 MA16 MB03 NA02 NA19